

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
28 mars 2002 (28.03.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/24971 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C23C 14/08, C03C 17/34, G02B 1/11

(74) Mandataires : RENOUS CHAN, Véronique etc.;  
Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc,  
F-93300 Aubervilliers (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02906

(22) Date de dépôt international :  
19 septembre 2001 (19.09.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/11959 20 septembre 2000 (20.09.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-  
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Al-  
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : NADAUD,  
Nicolas [FR/FR]; 63, avenue Pasteur, F-94250 Gentilly  
(FR). TALPAERT, Xavier [FR/FR]; 46, avenue Simon  
Bolivar, F-75019 Paris (FR). RONDEAU, Véronique  
[FR/FR]; 3, allée des Bengalis, F-93700 Drancy (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,  
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,  
ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: SUBSTRATE WITH PHOTOCATALYTIC COATING

(54) Titre : SUBSTRAT A REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method from cathode spray deposition of a coating with photocatalytic properties compris-  
ing titanium oxide at least partly crystallised in anastatic form on a transparent or semi-transparent support substrate, such as glass,  
vitreoceramic, plastic. The substrate is sprayed under a pressure of at least 2 Pa. The invention also concerns the resulting coated  
substrate, wherein said substrate constitutes the top layer of a series of thin antiglare layers.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique d'un revêtement à propriétés photocataly-  
tiques comprenant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase sur un substrat porteur transparent ou  
semi-transparent du type verre, vitrocéramique, plastique. On réalise la pulvérisation sur le substrat sous une pression d'au moins 2  
Pa. L'invention a également pour objet le substrat ainsi revêtu, où ledit revêtement constitue la dernière couche d'un empilement de  
couches minces antireflets.

WO 02/24971 A1

## SUBSTRAT A REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE

5

L'invention concerne des substrats généralement transparents ou semi-transparent, notamment en verre, en matériau plastique, en vitrocéramique,  
10 et qu'on munit de revêtement à propriétés photocatalytiques pour leur conférer une fonction anti-salissures ou, plus exactement, auto-nettoyante.

Une application importante de ces substrats concerne des vitrages, qui peuvent être d'applications très diverses, des vitrages utilitaires aux vitrages utilisés dans l'électroménager, des vitrages pour véhicules aux vitrages pour  
15 bâtiments.

Elle s'applique aussi aux vitrages réfléchissants du type miroir (miroir pour habitations ou rétroviseur de véhicule) et aux vitrages opacifiés du type allège.

L'invention s'applique aussi, similairement, aux substrats non  
20 transparents, comme des substrats de céramique ou tout autre substrat pouvant notamment être utilisé comme matériau architectural (métal, carrelages ...). Elle s'applique de préférence, quelle que soit la nature du substrat, à des substrats sensiblement plans ou légèrement bombés.

Les revêtements photocatalytiques ont déjà été étudiés, notamment ceux  
25 à base d'oxyde de titane cristallisé sous forme anatase. Leur capacité à dégrader les salissures d'origine organique ou les micro-organismes sous l'effet de rayonnement U.V. est très intéressante. Ils ont aussi souvent un caractère hydrophile, qui permet l'évacuation des salissures minérales par projection d'eau ou, pour les vitrages extérieurs, par la pluie.

30 Ce type de revêtement aux propriétés anti-salissures, bactéricides, algicides, a déjà été décrit, notamment dans le brevet WO97/10186, qui en

décrit plusieurs modes d'obtention.

L'invention a alors pour but d'améliorer les techniques de dépôt de ce type de revêtement, notamment en vue de les simplifier. Parallèlement, elle a également pour but d'améliorer l'aspect du revêtement, plus particulièrement d'améliorer les propriétés optiques du substrat qui en est muni.

L'invention a tout d'abord pour objet un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique d'un revêtement à propriétés photocatalytiques comprenant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé sous forme anatase sur un substrat porteur transparent ou semi-transparent. La caractéristique de l'invention consiste à réaliser la pulvérisation sur le substrat, sous une pression de dépôt d'au moins 2 Pascals. Elle est de préférence d'au plus 6,67 Pa et notamment d'au moins 2,67 Pa (c'est-à-dire au moins 15 millitors, notamment entre 20 et 50 millitors).

En effet, comme cela est connu du brevet WO97/10186 précité, on peut déposer ce type de revêtement par pulvérisation cathodique. C'est une technique sous vide qui permet, notamment, d'ajuster très finement les épaisseurs et la stoechiométrie des couches déposées. Elle est généralement assistée par champ magnétique pour plus d'efficacité. Elle peut être réactive : on part alors d'une cible essentiellement métallique, ici à base de titane (éventuellement allié à un autre métal ou à du silicium), et la pulvérisation se fait en atmosphère oxydante, généralement un mélange Ar/O<sub>2</sub>. Elle peut aussi être non réactive, on part alors d'une cible dite céramique qui est déjà sous la forme oxydée du titane (éventuellement alliée).

Cependant, les couches obtenues par ce type de technique sont généralement amorphes, alors que la fonctionnalité du revêtement selon l'invention est directement liée au fait qu'il doit être significativement cristallisé. C'est la raison pour laquelle, comme cela est préconisé dans le brevet précité, on a besoin de cristalliser (ou d'augmenter le taux de cristallisation) du revêtement en lui faisant subir un traitement thermique, par exemple de l'ordre de 30 minutes à plusieurs heures à au moins 400°C.

Il a été montré selon l'invention qu'une pression aussi élevée favorisait

une cristallisation particulière de la couche, un niveau de densité/de rugosité qui avaient un impact significatif sur le niveau des propriétés photocatalytiques du revêtement. Dans certains cas, le recuit peut devenir optionnel. Pour donner un ordre d'idée, les pressions de dépôt généralement utilisées pour des oxydes métalliques sont usuellement dans la gamme des 2 à 8 millitors (soit 0,27 à 1,07 Pa) : l'invention choisit donc des pressions de dépôt tout-à-fait inhabituelles dans ce domaine.

Il a été également montré dans le cadre de la présente invention que l'on pouvait supprimer éventuellement l'étape de traitement postérieure au dépôt, ou tout au moins la rendre optionnelle (et/ou limiter en durée ou en température), en pulvérisant la couche sur le substrat chaud, et non pas à température ambiante, notamment à au moins 100°C. Ce chauffage lors du dépôt est alternatif ou cumulatif avec l'utilisation de pressions élevées mentionnée précédemment.

Ce chauffage présente au moins cinq avantages :

- ➔ un gain énergétique lors de la fabrication ,
- ➔ la possibilité d'utiliser des substrats qui ne pourraient pas supporter des traitements thermiques à des températures de 400 ou 500°C au moins sans dégradation,
- ➔ dans le cas où le recuit nécessitait d'interposer entre substrat et revêtement photocatalytique une couche barrière à la diffusion d'éléments du substrat (du type alcalins quand il s'agit de verre), la possibilité d'utiliser une couche barrière plus fine, voire de supprimer complètement la couche barrière, puisque le traitement thermique selon l'invention est beaucoup moins agressif qu'un recuit,
- ➔ un cycle de fabrication beaucoup plus court (puisque le traitement thermique du substrat est nettement moins long et à une température nettement plus basse),
- ➔ la suppression du stockage des produits " semi-finis " à recuire.

On obtient cependant des niveaux d'activité photocatalytique pour les revêtements tout-à-fait similaires à ceux des revêtements déposés puis recuits.

Or cela n'était pas un pari gagné d'avance, dans la mesure où l'on pouvait s'attendre à ce qu'un recuit prolongé soit indispensable pour faire croître progressivement les germes cristallisés au sein de la matrice d'oxyde amorphe. Tel n'a pas été le cas : un dépôt à chaud favorise le dépôt de la  
5 couche directement cristallisée au moins en partie.

Il n'était pas non plus évident que le revêtement ainsi déposé " à chaud " cristalliserait préférentiellement sous forme anatase plutôt que sous forme rutile (la forme anatase est bien plus photocatalytique que la forme rutile ou brookite de l'oxyde de titane).

10 Pour réaliser l'invention, on a différentes variantes, notamment en fonction du type de dispositif de pulvérisation disponible. On peut ainsi chauffer le substrat préalablement au dépôt à proprement dit, hors de l'enceinte sous vide. On peut aussi chauffer le substrat lors du dépôt, quand la chambre de dépôt est équipée de moyens de chauffage adhoc. Le chauffage du substrat peut  
15 donc se faire avant et/ou pendant la pulvérisation du revêtement. Il peut aussi être progressif lors du dépôt, ou n'affecter qu'une partie de l'épaisseur de la couche déposée (par exemple la partie supérieure).

Avantageusement, le substrat se trouve, pendant la pulvérisation de la couche, à une température comprise entre 150 et 350°C, de préférence d'au  
20 moins 200°C et notamment entre 210 et 280°C. De façon surprenante, on a donc pu obtenir des couches suffisamment cristallisées sans avoir à chauffer le substrat jusqu'aux températures utilisées généralement pour faire des recuits, d'au moins 400°C à 500°C.

Généralement, quand le revêtement est essentiellement à base d'oxyde  
25 de titane ( $\text{TiO}_2$ ), et quand on le dépose par pulvérisation cathodique (" à chaud " ou à température ambiante), il a un indice de réfraction assez élevé, supérieur à 2 ou à 2,1 ou à 2,15 ou 2,2. Il est généralement compris entre 2,15 et 2,35 ou entre 2,35 et 2,50 (il peut être légèrement sous-stoechiométrique), notamment entre 2,40 et 2,45. C'est une caractéristique assez spécifique de ce  
30 type de dépôt, car des revêtements de même nature déposés par d'autres techniques, par exemple par sol-gel, tendent à être beaucoup plus poreux et à

avoir des indices de réfraction significativement moins élevés (en dessous de 2 et même en dessous de 1,8 ou 1,7). L'invention permet d'obtenir des couches par pulvérisation cathodique qui présentent une porosité et/ou une rugosité (notamment une rugosité RMS comprise entre 2,5 et 10 nm amplifiant ses propriétés photocatalytiques. De ce fait, elles peuvent présenter des indices de réfraction de l'ordre de 2,15 ou 2,35, inférieures à ceux habituellement obtenus par pulvérisation cathodique, preuve indirecte de leur porosité. C'est un atout sur le plan optique, puisqu'elles ont, avec un indice de réfraction abaissé, un aspect moins réfléchissant à épaisseur donnée.

10 Il a été observé que la structure cristallographique des revêtements est influencé par le fait qu'ils sont déposés à froid puis recuits ou déposés à chaud. Ainsi, de manière assez inattendue, les revêtements déposés "à chaud" et/ou à haute pression, conformément à l'invention ont généralement une taille moyenne de cristallites de  $\text{TiO}_2$  généralement inférieure ou égale à 50 ou à 40 15 ou à 30 nm, notamment comprise entre 15 et 30 nm ou entre 20 et 40 nm. Les revêtements déposés de façon standard, notamment "à froid" puis recuits, tendent à comporter des cristallites de taille supérieure, d'au moins 30 nm ou 40, généralement comprise entre 40 et 50 nm quand on utilise des pressions de dépôt standard.

20 Par contre, si, selon une variante de l'invention, on dépose le revêtement à température ambiante mais à haute pression, et que l'on fait ensuite une opération de recuit, la taille des cristallites est de taille plus faible (20-40 nm), et comparable à celle des cristallites des revêtements déposés à chaud, que ce soit à haute ou basse pression.

25 L'activité photocatalytique des revêtements déposés à température ambiante à haute pression puis recuits est bien meilleure que celle des revêtements déposés à température ambiante à basse pression, puis recuits : toutes choses égales par ailleurs, il est clair que la pression de dépôt influe sur les performances du revêtement, tout particulièrement en cas de dépôt "à 30 froid", et cela de façon marquante.

Un chauffage simultané avec la croissance de la couche entraîne la

formation d'une micro-structure propice à une rugosité et/ou une porosité favorable à une propriété photocatalytique. C'est un peu le même cas quand on utilise une pression de dépôt élevée (avec un dépôt à " froid " suivi d'un recuit par exemple).

- 5 Grâce au procédé selon l'invention (par dépôt à chaud et/ou à pression élevée), on peut obtenir des revêtements présentant une rugosité R.M.S. (Root Mean Square) mesurée par microscopie à force atomique, en faisant des mesures sur une même surface avec des pas de 2 micromètres :
- d'au moins 2 nm, notamment d'au moins 2,5 nm, de préférence entre 2,8 nm
  - 10 et 4,6 nm dans le cas de dépôts à température ambiante à haute pression au sens de l'invention (2 à 5 Pa), suivis de recuits,
  - d'au moins 4 nm, notamment d'au moins 5 nm, de préférence entre 5,5 et 6,0 nm dans le cas de dépôt à chaud (environ 250°C) sans recuit, que ce soit à haute ou basse pression.
- 15 A titre de comparaison, la rugosité de revêtements déposés à température ambiante à pression standard (notamment  $2 \cdot 10^{-3}$  millibars, soit 0,2 Pa) puis recuits n'est que de 2 nm au mieux : cela prouve que l'utilisation de pressions élevées permet d'atteindre des rugosités étonnamment élevées pour des couches déposées par pulvérisation cathodique, ce qui a pour conséquence une
- 20 amélioration des propriétés photocatalytiques du revêtement.

Avantageusement, le revêtement a une épaisseur géométrique inférieure à 150 nm, notamment comprise entre 80 et 120 nm ou entre 10 et 25 nm. Il s'est avéré que, même très mince, le revêtement pouvait présenter des propriétés photocatalytiques suffisantes (au moins pour certaines applications), avec en

25 outre l'avantage optique d'être peu réfléchissant.

Comme on l'a vu plus haut, la pulvérisation cathodique du revêtement peut être réactive ou non réactive. Dans un cas comme dans l'autre, on peut doper la cible à pulvériser, notamment avec au moins un métal. Il peut s'agir d'un ou plusieurs métaux choisis dans la liste suivante : Nb, Ta, Fe, Bi, Co, Ni,

30 Cu, Ru, Ce, Mo, Al.

Le procédé de dépôt selon l'invention peut être précédé et/ou suivi

d'une ou plusieurs étapes de dépôt d'autre(s) couche(s) mince(s), notamment à fonction optique, anti-statique, anti-couleur, anti-réfléchissante, hydrophile, protectrice, ou pour amplifier la rugosité du revêtement à propriétés photocatalytiques. On a ainsi observé que l'on peut avoir avantage à déposer

5 une (au moins) couche de façon à ce qu'elle soit particulièrement rugueuse, par exemple par pyrolyse ou sol-gel, puis le revêtement photocatalytique ; le revêtement tend alors à "suivre" la rugosité de la couche sous-jacente et à présenter de fait, lui aussi, une rugosité significative, alors que les couches déposées par pulvérisation cathodique ont plutôt tendance à être peu

10 rugueuses. On peut ainsi faire des empilements avec une sous-couche (de rugosité R.M.S. de par exemple au moins 5 ou 10 nm), de type  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiOC}$  ou  $\text{SiON}$  déposée par pyrolyse en phase gazeuse (CVD), puis la couche photocatalytique par pulvérisation cathodique.

L'invention comprend donc toute combinaison entre le dépôt d'une ou

15 plusieurs couches par pulvérisation cathodique (dont le revêtement photocatalytique au moins) et le dépôt de la ou des autres couches de l'empilement par une technique impliquant une décomposition thermique, notamment une pyrolyse (en phase liquide, gazeuse ou pulvérulente) ou une technique par sol-gel.

20 Comme on l'a vu plus haut, les revêtements à base de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique ont un indice de réfraction élevé. Cela signifie qu'ils sont réfléchissants et qu'ils confèrent à leur substrat porteur un aspect réfléchissant considéré souvent comme peu esthétique. En outre, la couleur en réflexion, mis à part ce caractère brillant, peut être indésirable. Il n'est pas simple

25 d'améliorer cet aspect en réflexion, car la fonctionnalité photocatalytique présente des contraintes : Le revêtement doit généralement être au contact de l'atmosphère extérieure pour recevoir des U.V. et dégrader les salissures extérieures. On ne peut donc pas le surmonter d'une couche à bas indice (à moins qu'elle soit très mince et/ou poreuse). Il doit aussi avoir une épaisseur

30 minimale donnée pour être suffisamment efficace.

Un autre pan de la présente invention a donc consisté à améliorer



l'aspect en réflexion du substrat, sans perturber l'activité photocatalytique du revêtement, notamment en abaissant au mieux sa réflexion lumineuse et/ou en lui conférant une couleur en réflexion qui soit la plus neutre possible.

L'invention a donc également pour objet le substrat transparent ou semi-transparent défini précédemment et qui est muni sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement photocatalytique comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé anatase, ce revêtement ayant un haut indice de réfraction, d'au moins 2 ou 2,1 ou 2,2. Selon l'invention, ce revêtement est considéré comme faisant partie d'un empilement de couches minces antireflets, le revêtement en étant la dernière couche (c'est-à-dire la couche la plus éloignée du substrat porteur). L'empilement antireflets est composé d'une alternance de couches à haut et bas indice, et s'achève donc dans le cas présent par la couche à haut indice photocatalytique. Ce terme "d'antireflet" est utilisé par commodité : généralement, il est employé quand on cherche à obtenir une réflexion lumineuse inférieure à celle qu'on aurait avec le substrat seul. Dans le contexte de l'invention, il s'agit plus de limiter l'augmentation de réflexion lumineuse (et/ou de modifier ou atténuer sa couleur en réflexion) provoquée par l'utilisation d'un revêtement contenant de l'oxyde de titane.

Au sens de l'invention, on entend par "couche" une couche unique ou une superposition de couches. S'il s'agit d'une superposition de couches, on considère que son épaisseur globale est la somme des épaisseurs de chacune des couches et que son indice global est la moyenne de l'ensemble des indices de réfraction desdites couches. Cela s'applique aussi au revêtement photocatalytique. Il peut aussi être associé à une autre couche à haut indice.

Au sens de l'invention et comme rappelé plus haut, on entend par "antireflets" la fonction qui permet d'abaisser la valeur de réflexion lumineuse du substrat revêtu, et/ou d'atténuer sa couleur en réflexion, notamment pour la rendre la plus pâle et la plus neutre, la plus esthétique possible (on parle alors aussi d'effet "anti-couleur").

Cela est une adaptation assez libre et inattendue des empilements

antireflets conventionnels. En effet, de façon connue, ces empilements alternent des couches à haut et bas indices et s'achèvent par des couches à bas indice (le plus proche possible de l'indice de réfraction, égal à 1, de l'air) et qui sont généralement des couches à base de  $\text{SiO}_2$ , de  $\text{MgF}_2$ ... Or ici, l'empilement s'achève par une couche à haut indice, ce qui est assez paradoxal. Pourtant, en sélectionnant de façon appropriée les caractéristiques des différentes couches, cet empilement antireflets particulier parvient à atténuer de façon significative le caractère réfléchissant intrinsèque au  $\text{TiO}_2$  à haut indice, et à donner au substrat une couleur en réflexion acceptable (neutre, dans des teintes pâles évitant les rouges et autres couleurs chaudes, jugées peu esthétiques, au profit du gris, du bleu, ou du vert notamment).

Avantageusement, le revêtement photocatalytique a un indice de réfraction supérieur ou égal à 2,30, notamment compris entre 2,35 et 2,50, ou entre 2,40 et 2,45 (comme on l'a vu précédemment, on peut aussi le déposer de façon à ce qu'il ait un indice de seulement 2,10 à 2,30). Il est de préférence déposé par pulvérisation cathodique. On sélectionne avantageusement son épaisseur optique, conjointement avec celles des autres couches de l'empilement, afin d'abaisser la réflexion lumineuse du substrat. Il a été montré qu'une épaisseur optique optimale est de préférence aux environs de  $\lambda/2$  avec  $\lambda$  vers 580 nm. Cela correspond à une épaisseur optique comprise entre 250 et 350 nm, notamment entre 270 et 310 nm ; et à une épaisseur géométrique comprise entre 80 et 120 nm, notamment entre 90 et 110 nm. Cette gamme d'épaisseur géométrique s'est avérée suffisante pour obtenir, en parallèle, une activité photocatalytique considérée comme suffisante (l'activité photocatalytique dépend en fait de nombreux paramètres, dont l'épaisseur mais aussi la rugosité de surface, la morphologie cristalline de la couche, sa porosité, ...). On peut aussi utiliser des couches nettement plus minces, ayant notamment entre 10 et 25 nm d'épaisseur géométrique.

Suivant que le revêtement est déposée par pulvérisation "à chaud" ou à température ambiante froide et recuit, il contient des cristallites de taille variable comme on l'a vu plus haut (généralement moins de 30 nm "à chaud",

et de l'ordre de 30 à 50 nm ou plus à température ambiante à pression standard, comme vu plus haut ).

L'empilement antireflets de l'invention, dans son mode de réalisation le plus simple, comprend trois couches, dont, successivement, une couche à haut indice, une couche à bas indice, puis le revêtement photocatalytique à haut indice.

La ou les couches à haut indice de l'empilement à part le revêtement photocatalytique a (ont) généralement un indice d'au moins 1,9, notamment entre 1,9 et 2,3 ou entre 1,9 et 2,2. Il peut s'agir d'oxyde de zinc, d'étain, de zirconium, de nitrure d'aluminium ou de nitrure de silicium. Il peut s'agir aussi d'un mélange d'au moins deux de ces composés.

On sélectionne l'épaisseur optique de ces couches à haut indice. Leur épaisseur optique optimale est de préférence aux environs de  $\lambda/10$  avec  $\lambda$  vers 580 nm. Cela correspond à une épaisseur optique comprise entre 48 et 68 nm, notamment entre 53 et 63 nm, et à une épaisseur géométrique comprise entre 20 et 40 nm, notamment entre 25 et 35 nm. Il est aussi possible de choisir une épaisseur moindre, notamment comprise entre 20 et 48 nm.

La ou les couche(s) à bas indice a (ont) généralement un indice compris entre 1,4 et 1,75, notamment entre 1,45 et 1,65. Elles peuvent être par exemple à base d'oxyde de silicium, d'oxyde d'aluminium ou d'un mélange des deux. On sélectionne l'épaisseur optique de ces couches à bas indice : leur épaisseur optique optimale est de préférence aux environs de  $\lambda/20$  avec  $\lambda$  vers 580 nm. Cela correspond à une épaisseur optique comprise entre 20 et 79 nm, notamment entre 19 et 39 nm, notamment entre 25 et 35 nm, et à une épaisseur géométrique comprise entre 12 et 50 nm, notamment entre 15 et 30 nm, par exemple entre 20 et 28 nm.

Selon une autre variante, dans l'empilement à trois couches évoqué plus haut, on peut remplacer la séquence couche à haut indice /couche à bas indice par une couche à indice de réfraction "intermédiaire", c'est-à-dire, de préférence, supérieur à 1,65 et inférieur à 1,9. La gamme d'indices préférée est comprise entre 1,75 et 1,85. Elle peut être à base d'oxynitrure de silicium et/ou

d'aluminium. Elle peut aussi être à base d'un mélange d'un oxyde à faible indice comme  $\text{SiO}_2$  et d'au moins un oxyde à plus fort indice comme  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ . (la proportion relative entre les oxydes permet de régler l'indice).

On peut aussi utiliser cette couche intermédiaire pour remplacer la  
5 première séquence couche à haut indice/couche à bas indice d'un empilement contenant non pas trois mais cinq ou sept couches par exemple.

On sélectionne l'épaisseur optique de cette couche à indice  
intermédiaire. L'épaisseur optique optimale est aux environs de  $\lambda/4$  avec  $\lambda$  vers  
580 nm. Cela correspond à une épaisseur optique comprise entre 120 et 150 nm,  
10 notamment entre 125 et 135 nm, et à une épaisseur géométrique comprise entre  
65 et 80 nm, notamment entre 68 et 76 nm.

Comme évoqué plus haut, ces différentes sélections d'épaisseurs optiques  
prennent en compte l'ensemble de l'aspect en réflexion du substrat : on  
s'efforce non seulement de baisser la valeur de réflexion lumineuse  $R_L$  mais  
15 également de lui conférer une teinte jugée esthétique de nos jours (c'est-à-dire  
plutôt dans les couleurs froides que vers le jaune ou le rouge) et la moins  
intense possible. Il faut donc trouver le meilleur compromis pour que, dans son  
ensemble, l'aspect en réflexion du substrat soit meilleur. Suivant les  
applications, peut être privilégié plutôt l'abaissement de la valeur de  $R_L$  ou  
20 plutôt la sélection d'une colorimétrie particulière en réflexion (par exemple  
quantifiée par les valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  du système de colorimétrie L,  $a^*$ ,  $b^*$  ou par  
la valeur de longueur d'onde dominante associée à la pureté de couleur).

Avantageusement, l'ensemble des couches de l'empilement antireflet  
peut être déposé par pulvérisation cathodique, l'une après l'autre, sur la même  
25 ligne de production.

Selon une variante optionnelle de l'invention, on peut insérer entre le  
substrat et l'empilement antireflets une couche barrière aux espèces  
susceptibles de diffuser du substrat. Il s'agit notamment des alcalins quand le  
substrat est en verre. Elle est, par exemple, à base d'oxyde (ou d'oxycarbure)  
30 de silicium : le  $\text{SiO}_2$  peut être déposé par pulvérisation cathodique et le  $\text{SiOC}$ , de  
façon connue, par pyrolyse en phase gazeuse (CVD). Elle a de préférence une

épaisseur d'au moins 50 nm, par exemple comprise entre 80 et 200 nm . Choisie dans ce type de matériau, à indice relativement faible (vers 1,45 à 1,55), elle est en fait, généralement, largement " neutre " sur le plan optique. L'oxyde de silicium peut contenir des éléments minoritaires, notamment choisis parmi Al,

5 C, N.

L'invention a également pour objet le vitrage, notamment un vitrage simple (un substrat rigide), un vitrage feuilleté, un vitrage multiple du type double vitrage et qui comporte au moins un substrat revêtu de la façon décrite plus haut.

10 Ledit vitrage présente de préférence, grâce à l'effet antireflet de l'invention, une réflexion lumineuse  $R_L$  (côté couches ) qui reste d'au plus 20% notamment d'au plus 18%. De préférence, cette réflexion lumineuse a une teinte agréable dans les bleus ou verts, avec des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  dans le système de colorimétrie (L,  $a^*$ ,  $b^*$ ) négatives et notamment inférieures à 3 ou  
15 2,5 en valeurs absolues. La teinte est ainsi d'une couleur à la fois agréable à l'œil et pâle, peu intense.

Le vitrage peut comporter aussi un ou plusieurs autres revêtements fonctionnels (déposés par pulvérisation cathodique ou pyrolyse ou sol-gel), soit sur la même face du substrat muni du revêtement photocatalytique, soit sur la  
20 face opposée de ce substrat, soit sur une face d'un autre substrat associé au premier dans un vitrage (double vitrage ou vitrage feuilleté). On peut aussi avoir un double vitrage du type verre/lame de gaz/verre avec sur la ou les faces extérieures des verres le revêtement photocatalytique et sur les faces internes (tournées vers la lame de gaz) un empilement à une ou deux couches d'argent.  
25 Le même type de configuration s'applique aux feuilletés.

Le ou les autres revêtements fonctionnels peuvent être, notamment, un revêtement anti-salissures, anti-solaire, bas-émissif, chauffant, hydrophobe, hydrophile, antireflet, anti-statique, un autre revêtement photocatalytique, ... . On peut citer, notamment, les empilements anti-solaire ou bas-émissifs à une ou  
30 plusieurs couches d'argent, ou de nickel/chrome ou de nitrure de titane ou de zirconium. Dans le cas des couches à base de nitrure métallique, on peut utiliser

une technique CVD.

L'invention sera décrite ci-après plus en détail, avec des exemples de réalisation non limitatifs.

Les exemples 1 et 1 comparatif concernent le dépôt à chaud de couches  
5 de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique par pulvérisation cathodique.

#### EXEMPLE 1

On a déposé sur un verre clair silico-sodo-calcique, de 4 mm d'épaisseur, une première couche de  $\text{SiOC}$  par CVD, de 80 nm, puis une seconde couche de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique de 90 nm, (on peut aussi substituer à la couche de  $\text{SiOC}$   
10 une couche de  $\text{SiO}_2:\text{Al}$  obtenue par pulvérisation cathodique réactive à partir d'une cible de Si dopé Al).

La couche de  $\text{TiO}_2$  a été déposée par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique. Il s'agit d'une pulvérisation réactive, en présence d'oxygène à partir d'une cible de titane. Le verre est préchauffé à une  
15 température d'environ  $220^\circ\text{C}$  à  $250^\circ\text{C}$ . Cette température est maintenue constante à  $5^\circ$  près pendant la pulvérisation de la couche, à l'aide d'un dispositif chauffant placé en regard de la cible.

La couche de  $\text{TiO}_2$  obtenue a un indice de réfraction de 2,44. Elle est cristallisée sous forme anatase (elle peut comporter aussi des zones amorphes),  
20 avec une taille moyenne de cristallites inférieure à 25 nm.

Son activité photocatalytique a été quantifiée à l'aide d'un test utilisant l'acide palmitique : Il s'agit de déposer une épaisseur donnée d'acide palmitique sur un revêtement photocatalytique, à exposer celui-ci à un rayonnement U.V. centré sur 365 nm avec une puissance surfacique d'environ 50  
25  $\text{W/m}^2$  pendant toute la durée du test, puis à mesurer la vitesse de disparition de l'acide palmitique selon la relation suivante :

$$V (\text{nm.h}^{-1}) = [\text{épaisseur acide palmitique (nm)}] / [2 \times t_{1/2} \text{ disparition (h)}]$$

Avec la couche selon l'invention on obtient par ce calcul une activité photocatalytique d'au moins  $10 \text{ nm.h}^{-1}$ , notamment d'au moins  $20 \text{ nm.h}^{-1}$ ,  
30 notamment comprise entre 20 et  $100 \text{ nm.h}^{-1}$ , selon le choix des paramètres de dépôt du type pression, température.

Le verre ainsi revêtu des deux couches présente, selon l'illuminant D<sub>65</sub>, une réflexion lumineuse R<sub>L</sub> de 23%, avec des valeurs de a\* et b\* en réflexion selon le système de colorimétrie (L, a\*, b\*) de l'ordre de 17 et 28 respectivement.

- 5 L'activité photocatalytique de la couche est donc intéressante, mais son aspect optique encore nettement réfléchissant, avec une couleur trop intense.

A noter qu'il est possible d'augmenter l'activité photocatalytique de la couche en lui faisant subir après dépôt un recuit conventionnel (d'une ou plusieurs heures à au moins 400°C).

10 **EXEMPLE COMPARATIF 1**

- On répète l'exemple 1, mais cette fois la couche de TiO<sub>2</sub> est déposée sur un substrat non chauffé, puis traitée quatre heures à environ 500 à 550°C. En outre, la sous-couche en SiO<sub>2</sub> est épaissie jusqu'à 100 nm. La morphologie de la couche est un peu différente, avec une taille moyenne de cristallites plutôt  
15 supérieure à 30 nm.

Son activité photocatalytique est similaire à celle de la couche de l'exemple 1 sans recuit, mais lui est inférieure si on choisit une épaisseur moindre de sous-couche de SiO<sub>2</sub>.

- Cela confirme donc que le dépôt "à chaud" selon l'invention, permettant "d'économiser" une opération souvent longue de recuit, ne  
20 s'obtient pas au détriment des performances de la couche. Cela confirme aussi un avantage subsidiaire de l'invention : en déposant à chaud, en évitant un recuit, on peut utiliser, à performances photocatalytiques identiques, une sous-couche barrière plus mince (d'où, là encore, un temps et un coût de fabrication  
25 du produit diminués).

Les exemples 2 et suivants concernent l'incorporation de couche photocatalytique en TiO<sub>2</sub> à haut indice, notamment déposées par pulvérisation cathodique, dans des empilements antireflets pour en améliorer les propriétés optiques.

30 **EXEMPLE 2 - (REALISE)**

On dépose sur un verre float silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur,

l'empilement de couches suivant :

Verre /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  <sup>(1)</sup> /  $\text{SiO}_2$  <sup>(2)</sup> /  $\text{TiO}_2$  <sup>(3)</sup>  
 30 nm    22 nm    104 nm    (épaisseurs géométriques)

5    La couche (1) en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est déposée par pulvérisation cathodique réactive en présence d'azote à partir d'une cible de Si dopée Al.

La couche (2) de  $\text{SiO}_2$  est déposée par pulvérisation cathodique réactive en présence d'oxygène à partir d'une cible de Si dopée Al.

La couche (3) de  $\text{TiO}_2$  est photocatalytique et a été déposée à chaud comme décrit dans l'exemple 1.

10    Optionnellement, on peut insérer une couche supplémentaire entre le verre et la couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , une couche de  $\text{SiO}_2$  d'environ 100 nm obtenue comme l'autre couche de  $\text{SiO}_2$  (2) décrite plus haut. Elle n'a quasiment pas d'influence sur les propriétés optiques du substrat et peut servir de couche barrière aux alcalins vis à vis du verre. Elle est optionnelle, d'autant plus que  
 15    les couches du revêtement antireflets sous la couche photocatalytique, à savoir les couches (1) et (2) constituent elles-mêmes des couches barrières tout à fait satisfaisantes, outre leurs propriétés optiques : ces deux couches forment déjà un barrage de 100 nm aux espèces susceptibles de diffuser hors du verre.

L'activité photocatalytique de la couche 3 est de  $80 \text{ nm.h}^{-1}$ .

20    Alternativement, on peut utiliser une couche de  $\text{TiO}_2$  déposée à froid puis recuite comme décrit dans l'exemple 1 comparatif .

En réflexion côté couches, le résultat pour un tel empilement est le suivant :

	$R_L$ (selon l'illuminant $D_{65}$ ) :	17,3 %
25	$a^* (R_L) =$	-2
	$b^* (R_L) =$	-2,8
	$\lambda_d(\text{nm}) =$	494 nm (longueur d'onde dominante de la réflexion lumineuse)
	$pe (\%) =$	2,5 % (pureté de la couleur en réflexion).

30    On voit, par rapport à l'exemple 1, une baisse significative de la valeur de  $R_L$ , on obtient ici une couleur dans les bleus-verts, plutôt pâle. Globalement, on a donc un aspect en réflexion esthétiquement et sensiblement amélioré.



**EXEMPLE 3**

Il est très proche de l'exemple 2, seule change un peu l'épaisseur de la couche de  $\text{TiO}_2$ .

Ici, on a :

5 Verre /  $\text{Si}_3\text{N}_4^{(1)}$  /  $\text{SiO}_2^{(2)}$  /  $\text{TiO}_2^{(3)}$   
 30 nm 22 nm 99 nm (épaisseurs géométriques)

Le résultat en réflexion lumineuse est le suivant (avec les mêmes conventions que pour l'exemple 2) :

$R_L = 17,9 \%$   
 10  $a^* = -0,8$   
 $b^* = -0,7$   
 $\lambda_d(\text{nm}) = 494 \text{ nm}$   
 $pe (\%) = 0,8 \%$

On a donc ici un compromis un peu différent, avec une valeur de  $R_L$   
 15 légèrement supérieure mais des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  inférieures en valeurs absolues.

**EXEMPLE 4 - (MODELISATION)**

Il est très proche de l'exemple 2, seule change l'épaisseur de la première couche en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  :

20 Verre /  $\text{Si}_3\text{N}_4^{(1)}$  /  $\text{SiO}_2^{(2)}$  /  $\text{TiO}_2^{(3)}$   
 25 nm 22 nm 104 nm (épaisseurs géométriques)

Le résultat en réflexion lumineuse est le suivant (toujours avec les mêmes conventions) :

$R_L = 15,8 \%$   
 25  $a^* = 0$   
 $b^* = -9$   
 $\lambda_d(\text{nm}) = 475 \text{ nm}$   
 $pe (\%) = 4,9 \%$

Ici on a fortement abaissé la valeur de  $R_L$ , mais la couleur en réflexion a  
 30 changé de teinte.

**EXEMPLE 5 - (MODELISATION/COMPARATIF)**

Ici, par rapport à l'exemple 2, toutes les épaisseurs changent.

On a :

Verre /  $\text{Si}_3\text{N}_4^{(1)}$  /  $\text{SiO}_2^{(2)}$  /  $\text{TiO}_2^{(3)}$   
 28 nm    30 nm    75 nm    (épaisseurs géométriques)

Le résultat en réflexion lumineuse est le suivant :

5     $R_L =$             25,8 %  
        $a^* =$             -0,3  
        $b^* =$             -0,7  
        $\lambda_d(\text{nm}) =$     492 nm  
        $pe (\%) =$       0,5 %

10        Si le substrat présente une couleur en réflexion satisfaisante, en revanche il a une valeur de  $R_L$  bien au-delà de 20% qui est trop élevée : les épaisseurs choisies ne sont pas optimales.

#### EXEMPLE 6 - (MODELISATION/COMPARATIF)

Ici on s'éloigne encore plus des épaisseurs de couches préconisées par

15    l'invention, avec l'empilement suivant :

Verre /  $\text{Si}_3\text{N}_4^{(1)}$  /  $\text{SiO}_2^{(2)}$  /  $\text{TiO}_2^{(3)}$   
       20 nm    20 nm    60 nm    (épaisseurs géométriques)

Le résultat en réflexion lumineuse est le suivant :

20     $R_L =$             30 %  
        $a^* =$             2,3  
        $b^* =$             7,2  
        $\lambda_d(\text{nm}) =$     587 nm  
        $pe (\%) =$       14 %

25        Il a à la fois une valeur de  $R_L$  très élevée, une couleur en réflexion peu recherchée et en plus intense. Son aspect en réflexion n'est donc pas satisfaisant.

#### EXEMPLE 7 - (REALISE)

L'empilement est cette fois le suivant :

30        Verre /  $\text{SnO}_2^{(1)}$  /  $\text{SiO}_2^{(2)}$  /  $\text{TiO}_2^{(3)}$   
           30 nm    27 nm    105 nm    (épaisseurs géométriques)

On a donc substitué au  $\text{Si}_3\text{N}_4$  du  $\text{SnO}_2$ , déposé par pulvérisation cathodique réactive en présence d'oxygène à partir d'une cible d'étain.

18

**Le résultat en réflexion lumineuse est le suivant :**

$R_L = 17,4 \%$

$$a^* = -2,8$$

$$b^* = -2,7$$

5  $\lambda_d(\text{nm}) = 496 \text{ nm}$

$$\rho_e (\%) = 2,8 \%$$

L'aspect en réflexion est proche de celui obtenu à l'exemple 2.

### **EXEMPLE 8 - (MODELISE)**

Ici, on substitue aux deux premières couches une couche unique d'indice

10 1,84 en oxynitrure de silicium SiON.

On a donc l'empilement :

Verre / SiON / / TiO<sub>2</sub>  
72 nm 101 nm (épaisseurs géométriques)

**Le résultat en réflexion lumineuse est le suivant :**

15  $R_L = 17,4 \%$

$$a^* = 0$$

$$b^* = -1,08$$

$$\lambda_d(\text{nm}) = 480 \text{ nm}$$

$$\rho_e (\%) = 1 \%$$

20 L'aspect en réflexion est donc satisfaisant.

**EXEMPLE 9 - (MODELISE)**

Il réplique l'exemple 8, mais avec un indice de 1,86 pour la couche de SiON.

L'aspect en réflexion s'en trouve un peu modifié :

25  $R_L = 17,8 \%$

$$a^* = -1,1$$

$$b^* = -1,5$$

$$\lambda_d(\text{nm}) = 494 \text{ nm}$$

$\rho_e (\%) = 1,3 \%$

### 30 EXAMPLE 10 (REALISE)

On a l'empilement :

Verre / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / SiO<sub>2</sub> / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / TiO<sub>2</sub> <sup>(3)</sup>  
24 nm 17,5 nm 24 nm 92,5 nm

La dernière "couche" à haut indice est donc la superposition d'une couche de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et de  $\text{TiO}_2$ . La réflexion lumineuse côté couches  $R_L$  est entre 16,5 et 17,5%. L'activité photocatalytique est aux environs de  $80 \text{ nm.h}^{-1}$ .

#### EXEMPLE 11 (REALISE)

- 5 Il reprend le type d'empilement de l'exemple 3, avec des épaisseurs différentes. Il s'agit de :

$$\begin{array}{cccc} \text{Verre} & / & \text{Si}_3\text{N}_4^{(1)} & / & \text{SiO}_2^{(2)} & / & \text{TiO}_2^{(3)} \\ & & 14,5 \text{ nm} & & 43 \text{ nm} & & 14,5 \text{ nm} \end{array}$$

- la réflexion lumineuse côté couches est entre 13 et 16%. Les variations optiques du substrat ainsi revêtu, si l'on fait varier de 3% chacune des couches de l'empilement, sont les suivantes :

$$\Delta R_L : \quad 0,8\%$$

$$\Delta a^* (R_L) : \quad 0,3$$

$$\Delta b^* (R_L) : \quad 1,3$$

- 15 Cet exemple présente une activité photocatalytique d'environ 15 à 20  $\text{nm.h}^{-1}$ .

- Cet exemple est intéressant à plusieurs titres : il est très peu sensible aux variations d'épaisseur, il sera donc facile à produire industriellement. Il reste suffisamment photocatalytique, bien que la couche d'oxyde de titane soit très mince. Il est satisfaisant sur le plan colorimétrique.

- En conclusion, l'invention a mis au point un nouveau mode de dépôt sous vide de couches comprenant du  $\text{TiO}_2$  photocatalytique. Elle a aussi mis au point un nouveau type d'empilement antireflets/anti-couleurs s'achevant par une couche à haut indice, empilement simple à réaliser industriellement et atténuant notablement l'aspect réfléchissant du  $\text{TiO}_2$  sans en dégrader les propriétés photocatalytiques. Elle permet d'obtenir des vitrages dans les bleus ou dans les verts pâle en réflexion, tout en conservant des épaisseurs de couche photocatalytique conséquentes, de l'ordre de la centaine de nanomètres. Le choix d'une couche photocatalytique nettement plus mince, 12-30 nm, est également possible.

L'invention dans ses deux aspects (produit et procédé) peut s'appliquer de la même façon à des revêtements photocatalytiques qui ne contiennent pas

que du  $\text{TiO}_2$ .

L'invention propose donc des dépôts "à chaud" de ces revêtements, et, alternativement, des dépôts à température ambiante suivis de traitements thermiques appropriés, avec de préférence un contrôle particulier de la pression  
5 de dépôt, pour obtenir des couches déposées sous vide ayant des caractéristiques tout-à-fait inhabituelles, se traduisant par des propriétés anti-salissures remarquables.

REVENDICATIONS

1. Procédé de dépôt par pulvérisation cathodique d'un revêtement à propriétés photocatalytiques comprenant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase sur un substrat porteur  
5 transparent ou semi-transparent du type verre, vitrocéramique, plastique, caractérisé en ce qu'on réalise la pulvérisation sous une pression de dépôt P d'au moins 2 Pa.
2. Procédé de dépôt selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pression de dépôt P est d'au plus 6,67 Pa, et notamment d'au moins 2,67 Pa.
- 10 3. Procédé de dépôt selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on réalise la pulvérisation sur le substrat chauffé à une température d'au moins 100°C.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'on chauffe le substrat avant et/ou pendant la pulvérisation et/ou pendant au moins une  
15 partie de la pulvérisation.
5. Procédé selon la revendication 3 ou la revendication 4, caractérisé en ce que le substrat lors de la pulvérisation se trouve à une température comprise entre 150 et 350°C, de préférence à une température d'au moins 200°C, notamment entre 210 et 280°C.
- 20 6. Procédé de dépôt selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce qu'on réalise la pulvérisation à température ambiante, le dépôt du revêtement étant optionnellement suivi par un traitement thermique de type recuit.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce  
25 que le revêtement a un indice de réfraction supérieur à 2, notamment supérieur à 2,1, de préférence compris entre 2,15 et 2,35 ou entre 2,35 et 2,50.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement contient des cristallites d'oxyde de titane de taille inférieure ou égale à 50 ou 40 nm, de préférence comprise entre 15 et 30 nm ou entre 20  
30 et 40 nm.
9. Procédé de dépôt selon l'une des revendications précédentes, caractérisé

en ce que le revêtement présente une rugosité RMS d'au moins 2 nm, notamment d'au plus 10 nm, de préférence comprise entre 2,5 et 7 nm ou entre 2,8 et 5 nm.

10. Procédé de dépôt selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement a une épaisseur géométrique inférieure à 150 nm, notamment comprise entre 80 et 120 nm ou entre 10 et 25 nm.

11. Procédé de dépôt selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on réalise la pulvérisation de façon réactive à partir d'une cible essentiellement métallique, ou de façon non réactive à partir d'une cible en  
10 céramique.

12. Procédé de dépôt selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on dope la cible à pulvériser par un métal, notamment choisi parmi Nb, Ta, Fe, Bi, Co, Ni, Cu, Ru, Ce, Mo, Al.

13. Procédé de dépôt selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est précédé et/ou suivi d'une étape de dépôt d'au moins une couche  
15 mince, notamment à fonction optique, anti-statique, anti-couleur, anti-réfléchissante, hydrophile, de protection ou pour amplifier la rugosité du revêtement à propriétés photocatalytiques, par une technique de pulvérisation cathodique ou par une technique impliquant une décomposition thermique du  
20 type pyrolyse ou sol-gel.

14. Procédé de dépôt selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il précédé par le dépôt d'au moins une couche mince par pyrolyse, notamment par CVD, ladite couche mince présentant une rugosité RMS d'au moins 5 nm, notamment d'au moins 10 nm.

25 15. Substrat transparent ou semi-transparent, de type verre, vitrocéramique, substrat plastique, muni sur au moins une partie d'une de ses faces d'un revêtement à propriétés photocatalytiques comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase, obtenu conformément à l'une des revendications précédentes.

30 16. Substrat transparent ou semi-transparent, de type verre, vitrocéramique, substrat plastique, muni sur au moins une partie d'une de ses faces d'un

revêtement à propriétés photocatalytiques comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase, obtenu par pulvérisation cathodique et présentant une rugosité R.M.S. d'au moins 2 nm, notamment d'au moins 2,5 à 2,8 nm, de préférence d'au plus 1 nm.

- 5 17. Substrat transparent ou semi-transparent, de type verre, vitrocéramique, substrat plastique, muni sur au moins une partie d'au moins une de ses faces d'un revêtement à propriétés photocatalytiques comportant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase, **caractérisé en ce que** ledit revêtement a un haut indice de réfraction d'au
- 10 moins 2 et notamment d'au moins 2,1, et d'au plus 2,45 ou 2,35, **et en ce qu'il** constitue la dernière couche d'un empilement de couches minces « antireflets » composé d'une alternance de couches à haut et bas indices de réfraction.
18. Substrat selon la revendication 17, **caractérisé en ce que** le revêtement à propriétés photocatalytiques a un indice de réfraction supérieur ou égal à 2,30,
- 15 notamment comprise entre 2,35 et 2,50 ou inférieur ou égal à 2,30, notamment comprise entre 2,15 et 2,25.
19. Substrat selon la revendication 17 ou la revendication 18, **caractérisé en ce que** le revêtement à propriétés photocatalytiques a une épaisseur optique comprise entre 200 et 350 nm, notamment entre 210 et 310 nm.
- 20 20. Substrat selon la revendication 17 ou 18, **caractérisé en ce que** le revêtement à propriétés photocatalytiques a une épaisseur optique inférieure à 50 nm, notamment comprise entre 25 et 45 nm.
21. Substrat selon l'une des revendications 17 ou 18, **caractérisé en ce que** le revêtement à propriétés photocatalytiques a une épaisseur géométrique
- 25 comprise entre 80 et 120 nm, de préférence entre 90 et 110 nm, ou comprise entre 10 et 25 nm.
22. Substrat selon l'une des revendications 17 à 20, **caractérisé en ce que** le revêtement à propriétés photocatalytiques est déposé par pulvérisation cathodique conformément au procédé selon l'une des revendications 1 à 14.
- 30 23. Substrat selon l'une des revendications 17 à 22, **caractérisé en ce que** le revêtement à propriétés photocatalytiques contient des cristallites d'oxyde de



titane de taille inférieure ou égale à 50 ou 40 nm, notamment comprise entre 15 et 30 nm ou 20 à 40 nm, ou des cristallites d'oxyde de titane de taille d'au moins 30 nm, notamment comprise entre 30 et 50 nm.

24. Substrat selon l'une des revendications 17 à 23, caractérisé en ce que l'empilement antireflets comprend au moins trois couches, successivement une première couche à haut indice de réfraction, une seconde couche à bas indice de réfraction et le revêtement à propriétés photocatalytiques, qui est associée ou non à au moins une autre couche à haut indice de réfraction.
25. Substrat selon l'une des revendications 17 à 24, caractérisé en ce que la (les) couche(s) à haut indice a (ont) un indice d'au moins 1,9, notamment entre 1,9 et 2,3 ou entre 1,9 et 2,2, par exemple à base d'oxyde d'étain, d'oxyde de zinc, d'oxyde de zirconium, de nitrure d'aluminium ou de nitrure de silicium ou à base d'un mélange d'au moins deux de ces composés.
26. Substrat selon la revendication 24 ou la revendication 25, caractérisé en ce que la première couche à haut indice a une épaisseur optique comprise entre 48 et 68 nm, notamment entre 53 et 63 nm ou entre 20 et 48 nm.
27. Substrat selon l'une des revendications 24 à 25, caractérisé en ce que la première couche à haut indice a une épaisseur géométrique comprise entre 20 et 40 nm, ou entre 25 et 35 nm ou entre 10 et 20 nm.
28. Substrat selon l'une des revendications 17 à 27, caractérisé en ce que la (les) couche(s) à bas indice de réfraction a (ont) un indice compris entre 1,40 et 1,75, notamment entre 1,45 et 1,55, par exemple à base d'oxyde de silicium, d'oxyde d'aluminium, ou d'un mélange des deux.
29. Substrat selon l'une des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que la couche à bas indice de réfraction a une épaisseur optique comprise entre 20 et 79 nm.
30. Substrat selon l'une des revendications 17 à 29, caractérisé en ce que la couche à bas indice de réfraction a une épaisseur géométrique comprise entre 12 et 50 nm, notamment 15 et 30 nm.
31. Substrat selon la revendication 24, caractérisé en ce que la couche à haut indice et la couche à bas indice sont remplacées par une couche à indice

de réfraction intermédiaire, supérieur à 1,65 et inférieur à 1,9, notamment compris entre 1,75 et 1,85.

32. Substrat selon la revendication 31, caractérisé en ce que la couche à indice intermédiaire est à base d'oxynitrure de silicium et/ou d'aluminium ou à base d'un mélange entre de l'oxyde de silicium et au moins un autre oxyde, parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc.

33. Substrat selon la revendication 31 ou la revendication 32, caractérisé en ce que la couche d'indice intermédiaire a une épaisseur optique comprise entre 120 et 150 nm, notamment entre 125 et 135 nm, avec de préférence une épaisseur géométrique comprise entre 65 et 80 nm, notamment entre 68 et 76 nm.

34. Substrat selon l'une des revendications 17 à 33, caractérisé en ce qu'une couche barrière aux espèces susceptibles de diffuser du substrat, du type alcalins, est interposée entre ledit substrat et l'empilement antireflets.

35. Substrat selon la revendication 34, caractérisé en ce que la couche barrière est à base d'oxyde de silicium, contenant éventuellement Al, C ou N, avec notamment une épaisseur d'au moins 50 nm, par exemple comprise entre 60 ou 80 nm et 200 nm.

36. Vitrage, notamment vitrage simple, vitrage feuilleté, vitrage multiple du type double vitrage, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un substrat selon l'une des revendications 16 à 34.

37. Vitrage selon la revendication 36, caractérisé en ce qu'il présente une réflexion lumineuse  $R_L$  côté couches d'au plus 20%, notamment d'au plus 18%.

38. Vitrage selon la revendication 36 ou la revendication 37, caractérisé en ce qu'il présente une réflexion lumineuse côté couches dans les bleus ou les verts, avec des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  dans le système de colorimétrie (L,  $a^*$ ,  $b^*$ ) négatives et de préférence inférieures à 3 ou 2,5 en valeurs absolues.

39. Vitrage selon la revendication 36, caractérisé en ce qu'il comporte également au moins un autre revêtement fonctionnel, notamment anti-salissures, anti-solaire, bas-émissif, chauffant, hydrophobe, hydrophile, antireflet, anti-statique, ou un second revêtement à propriétés photocatalytiques.